

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-165410

(43)公開日 平成9年(1997)6月24日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642 10/00	MFG		C 0 8 F 4/642 10/00	MFG

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-303244

(22)出願日 平成8年(1996)11月14日

(31)優先権主張番号 9 5 1 3 4 6 7

(32)優先日 1995年11月14日

(33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 590005494

エルフ・アトケム・エス・アー

ELF ATOCHEM SOCIETE  
ANONYME

フランス国、92800・ピュトー、クール・  
ミシユレー、4・エ・8、ラ・デフアン  
ス・10

(72)発明者 テイエリー・サナンジエ

フランス国、57700・エアンジュ、シテ・  
ベルーピュ・152

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】 180℃以上の温度で重合又は共重合する必要無しに、簡単で且つ高生産効率でオレフィンを重合する方法を提供すること。

【解決手段】 該方法は、(a)任意に水の存在下で、第3級アルコールとトリアルキルアルミニウムとを反応させる段階、及び(b)遷移金属誘導体及び段階(a)で得られた生成物の存在下に少なくとも1種のオレフィン重合又は共重合する段階を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のオレフィンを重合又は共重合する方法であって、(a)水の不在下又はトリアルキルアルミニウムに対する水のモル比が0.1以下になるような量の水の存在下に、第3級アルコールとトリアルキルアルミニウムとを反応させる段階、次いで

(b)遷移金属誘導体及び段階(a)で得られた生成物の存在下に、少なくとも1種のオレフィンを重合又は共重合する段階を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項2】 トリアルキルアルミニウムに対する水のモル比が0.05以下であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 水が不在であることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 段階(a)の反応をルイスの概念の塩基性を示す化合物の不在下に実施することを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 段階(a)の反応を40～300℃で実施することを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 トリアルキルアルミニウムに対する水のモル比が0.4～0.9の範囲であることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 段階(a)の反応をルイスの概念の塩基性を示す化合物の存在下に実施することを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】 段階(a)の反応を-80～40℃で実施することを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 トリアルキルアルミニウムに対する塩基性化合物のモル比が0.8～1.2の範囲であることを特徴とする、請求項7又は8に記載の方法。

【請求項10】 塩基性化合物がエーテルであることを特徴とする、請求項7から9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】 トリアルキルアルミニウムに対するアルコールのモル比が0.1～1の範囲であることを特徴とする、請求項7から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】 段階(a)において、反応後に60～300℃で加熱することを特徴とする、請求項7から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】 ルイス酸の存在下に加熱することを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 ルイス酸に対する、ルイス酸添加前に存在するアルミニウムのモル比が1～10の範囲であることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 ルイス酸がトリメチルアルミニウムであることを特徴とする、請求項13又は14に記載の方法。

【請求項16】 トリアルキルアルミニウムがトリメチ

ルアルミニウムであることを特徴とする、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】 アルコールが少なくとも1個の環式基を含むことを特徴とする、請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】 アルコールがトリフェニルメタノールであることを特徴とする、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 遷移金属がチタンではないことを特徴とする、請求項1から18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】 3MPa以下の圧力下に段階(b)を実施することを特徴とする、請求項1から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】 遷移金属がジルコニウムであることを特徴とする、請求項1から20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】 遷移金属に対する、段階(a)に由来するアルミニウムのモル比が10～2×10<sup>6</sup>の範囲であることを特徴とする、請求項1から21のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遷移金属誘導体及び有機アルミニウム誘導体の存在下に少なくとも1種のオレフィンを重合又は共重合する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に触媒として遷移金属誘導体を含むオレフィンの重合法は、遷移金属誘導体を活性化し得る助触媒をも含む。この助触媒は、アルキルアルミニウム又は製造が難しく且つ不安定な特定構造を有するある種のアルミノオキシランのような有機アルミニウム誘導体であってよい。

【0003】一般にアルミノオキシランの製造は、水とアルキルアルミニウムとの反応を含むが、該反応は、固体であり且つトルエンのような炭化水素溶媒中では不溶である生成物を生じ得るために、コントロールが特に困難である。さらに、該反応は一般に高発熱性であり、そのために、反応物質を低温且つ低速度で接触させる必要が生じる。

【0004】EP0307877号は、助触媒として、グルコースのような化合物とアルキル鎖中に最大5個までの炭素原子を含むトリアルキルアルミニウムとを0～60℃で反応させて得られる有機金属化合物を提案している。しかし、該助触媒を用いた重合では生産効率が低い。

【0005】WO93/07188号は、溶液重合法の場合、該方法が少なくとも部分的に180℃以上の温度で実施されるならば、チタン誘導体の助触媒としてアルコシアルキルアルミニウムを用い得ることを教示している。

【0006】Aust. J. Chem. 1974, 27, 1639-53 (著者: D. W. Harney, A. Meisters 及び T. Mole) で発表された論文は、第3級アルコールとアルキルアルミニウムとを反応させ得ることを教示している。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の少なくとも1種のオレフィンの重合又は共重合法は、(a) 式ROHの第3級アルコールと式R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Al (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、好ましくは1～5個の炭素原子を含むアルキル基を表す) のトリアルキルアルミニウムとを反応させる段階、及び (b) 遷移金属誘導体及び段階 (a) で得られた生成物の存在下に少なくとも1種のオレフィンを重合又は共重合する段階を含む。

【0008】

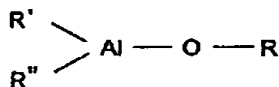
【発明の実施の形態】本発明の方法は簡単で且つ生産効率も高く、しかも180℃以上で重合又は共重合を実施する必要がない。

【0009】段階 (a) は、低発熱性であり、従って、反応物質を周囲温度及び比較的高速度で接触させ得る。

【0010】段階 (a) は、第3級アルコールとトリアルキルアルミニウムとの混合段階を含む。これら2種の物質を反応させて、式：

【0011】

【化1】



【0012】〔式中、R' 及びR'' は当初トリアルキルアルミニウムに属するアルキル基 (即ち、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>又はR<sup>3</sup>) を表し、Rは当初第3級アルコールのヒドロキシル基に結合した基であった〕によって表され得る少なくとも1種のアルミニウムアルコラートを形成する。このアルミニウムアルコラートの形成は、第3級アルコールとトリアルキルアルミニウムを混合する条件に応じて多かれ少なかれ一時的なものである。というのは、アルミニウムアルコラートは、反応媒質に応じて多かれ少なかれ急速に式R' R 及び/又はR'' R の物質の形成を伴って変化する可能性があるからである。

【0013】段階 (a) に水が存在する必要はないし、本発明の方法のいずれの段階にも水は必要とされない。段階 (a) で水の存在が望ましい場合、水は、段階

(a) において用いられるトリアルキルアルミニウムに対する水のモル比が0.1以下、さらには0.05以下になるような量で存在し得る。水は、自由水でも又は水和金属塩中の水のような結合形態 (complex) の水であってもよい。

【0014】段階 (a) では、銅塩例えば水和硫酸銅のような金属塩の存在は不要である。

【0015】混合は、例えば、不活性溶媒の存在下に—

80～300℃で10分～50時間実施し得る。

【0016】段階 (a) を2つの異なる方法：

(1) 一時的にアルコラートを形成するように、即ち、混合物中に大量 (例えば、全反応の場合に導入されるアルコールとトリアルキルアルミニウムの量を考慮して予測されるR' R 及び/又はR'' R の量の50モル%以上) の式R' R 及び/又はR'' R の物質を得るように混合を実施し得る。該全反応により、R' 及びR'' からの少なくとも1個の基がアルミニウム原子に結合したままのアルミニウム含有構造が得られる。従って、全反応の場合に得られる式R' R 及び/又はR'' R の物質 (即ち、R' R 及び/又はR'' R 及び/又はR'' R) の量は、—モル比R' R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Al / ROH ≥ 1 (全反応の場合、当初導入されたROHのモル数に等しいR' R 及び/又はR'' R 及び/又はR'' R の物質の総モル数が予測される) か、又は

—モル比R' R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Al / ROH < 1 (全反応の場合、当初導入されたアルキルアルミニウムのモル数に等しいR' R 及び/又はR'' R 及び/又はR'' R の物質の総モル数が予測される) である。

【0017】ルイスの概念の塩基性化合物の不在下に、好ましくは40～300℃で混合を実施すると、一時的にアルコラートが形成され得る。混合は、例えば、脂肪族若しくは脂環式炭化水素溶媒、又は好ましくはトルエン若しくはキシレンのような芳香族炭化水素溶媒の存在下に実施し得る。アルコール/トリアルキルアルミニウムのモル比が0.4～0.9の範囲であるのが好ましい。溶媒は、例えば、アルコールのモル数とトリアルキルアルミニウムのモル数の合計が1リットル当たり1×10<sup>-2</sup>～1モルの範囲になるような量であってよい。反応後、混合物はそのまま段階 (b) の重合又は共重合混合物に導入され得る。しかし、アルミニウム含量が高く低揮発性の残留物のみを導入するために、溶媒のような揮発性物質、反応しなかった反応物質残留物及びR' R 及び/又はR'' R 物質を蒸発させることも可能である。蒸発によるそのような分離は、例えば、0.01～1ミリバールの、アルゴン又は窒素のような不活性ガスの残留圧力下に0～50℃で実施し得る。

【0018】(2) 混合は、アルコラートの安定性を強化するように実施し得、これによって、混合物中に少量 (例えば、上述の意味での全反応の場合に予測されるR' R 及び/又はR'' R の量の50モル%以下) の式R' R 及び/又はR'' R の物質が形成される。これは一般に、混合物中の種々の物質には反応しないが化合物に錯化性を与える、ルイスの概念の塩基性を示す化合物の存在下に混合を実施することにより得ることができる。混合は、例えば、それ自体塩基性を示す不活性溶媒の存在下、又は塩基性を示さない不活性溶媒及び塩基性化合物を含む溶液の存在下に—80～40℃で実施し得る。非反応性の塩基性化合物は、エーテル (例えば、テトラ

ヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン)、第3級アミン(例えば、トリメチルアミン)、又はピリジンであってよい。アルコール/トリアルキルアルミニウムのモル比は0.1~1の範囲が好ましい。任意の不活性溶媒及び塩基性化合物は、例えば、アルコールのモル数とトリアルキルアルミニウムのモル数の合計が1リットル当たり $5 \times 10^{-3}$ ~1モルの範囲になるような量で存在し得る。トリアルキルアルミニウムに対する塩基性化合物のモル比は、約1に近い、例えば、0.8~1.2の範囲が好ましい。塩基性を有さない任意の不活性溶媒は、脂肪族若しくは脂環式炭化水素、又は好ましくはトルエン若しくはキシレンのような芳香族炭化水素であってよい。上記段階後に、混合物はアルミニウムアルコラートを多く含む混合物が得られる。

【0019】この種の化合物の場合、アルミニウムアルコラートは空气中でさえ比較的良好な安定性を示す。例えば、貯蔵又は輸送のために、アルミニウムアルコラートを分離することができる。分離は、溶媒のような揮発性物質、反応しなかった反応物質残留物及び任意のR' R及び/又はR" R物質を蒸発させることにより実施し得、アルミニウムアルコラートは凝集相の形態で残留する。

【0020】アルミニウムアルコラートを分離するにしろしないにしろ、本発明の方法を継続するには、式R' R及びR" Rの物質の形成を促進するように該方法を変更するのが適切である。これは、例えば蒸発により塩基性化合物を除去した後で、アルミニウムアルコラートを含む混合物を加熱することにより実施し得る。アルミニウムアルコラートを含む化合物の加熱は、60~300℃で10分~50時間、好ましくは、ルイス酸及び1種の不活性溶媒の存在下に実施し得る。好ましいルイス酸はトリメチルアルミニウムである。不活性溶媒は、トルエン、キシレン又はメシチレンのような芳香族炭化水素が好ましい。選択された温度及び化合物中の特定物質の揮発性に依りて、圧力下の加熱が有用であるのは当然である。加熱は、

- ルイス酸に対する、ルイス酸添加前に存在するアルミニウムのモル比が1~10の範囲であり、且つ
- ルイス酸に由来するアルミニウムを除くアルミニウムの濃度が、1リットル当たり $1 \times 10^{-2}$ ~1モルの範囲である条件下に実施するのが好ましい。

【0021】加熱後に得られた良好な安定性を示す溶液をそのまま段階(b)の重合又は共重合混合物に導入し得る。しかし、該溶液中に存在する揮発性物質を蒸発させ、段階(b)の重合又は共重合混合物中に富アルミニウム凝集相を導入することも可能である。この蒸発は、例えば、0.01~1ミリバールの、窒素又はアルゴンのような不活性ガスの残留圧力下に、50~300℃で実施し得る。凝集相は良好な安定性を示す。該相は、例

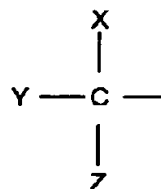
えばトルエンのような炭化水素溶媒に溶解したままである。

【0022】トリアルキルアルミニウムはトリメチルアルミニウムであるのが好ましく、これは、この場合に基R' 及びR" がメチル基であることを意味する。

【0023】式ROHのアルコールは第3級であり、従って、基Rは、式：

【0024】

【化2】



【0025】〔式中、X、Y及びZは、炭素原子及び水素原子を含む基を表す〕によって表され得る。基X、Y及びZは、1~20個の炭素原子を含み、例えば、少なくとも1個のアルコキシ基で任意に置換されたアルキル基から選択し得るが、該基の少なくとも1つ、好ましくは3つ全部が、環式基、例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジェニル基又は芳香族基から選択されるのが好ましく、環式基は、例えば、少なくとも1個のアルキル基及び/又は少なくとも1個のアルコキシ基で任意に置換され、1~20個の炭素原子を含み得る。

【0026】基X、Y及びZ中の少なくとも2個は任意に酸素架橋のような二価の基を介して互いに結合し得る。

【0027】基X、Y及びZは、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロペニル及びフェニル基から選択し得る。基Rは、例えば、トリフェニルメチル及びトリシクロプロピルメチル基から選択し得る。

【0028】アルコールROHは、例えば、トリフェニルメタノール(トリチルアルコールとも称される)、トリシクロプロピルメタノール、シクロプロピルジフェニルメタノール、ジシクロプロピルフェニルメタノール及びセスキサントヒドロールから選択し得る。

【0029】遷移金属誘導体は、1994-1995年の化学物理学ハンドブック第75版に定義されているような新規な表記に従って、元素周期表の3、4、5、5、7、8、9、10群の元素、ランタノイド及びアクチノイドから選択し得る。これらの遷移金属は、チタン、バナジウム、ハフニウム、ジルコニウム及びクロムから選択するのが好ましい。遷移金属はチタン以外であってよい。

【0030】遷移金属誘導体は、固体触媒成分中に配合し得る。固体触媒成分は、例えば、チーグラナーナッタタイプのものでも、少なくともMg、Ti及びClを含

む複合体の形態であつてよく、チタンは、塩化 $Ti^{IV}$ 及び／又は $Ti^{III}$ 形態であり、場合によって電子供与体又は受容体を含んでよい。

【0031】通常、チーグラ—ナッタタイプの触媒成分は、少なくとも1種のチタン化合物、マグネシウム化合物、塩素、場合によってアルミニウム化合物及び／又は電子供与体又は受容体、並びにこのタイプの成分に用い得る他の化合物を組合せたものである。

【0032】一般にチタン化合物は、式 $Ti-(OR)_xCl_{4-x}$ 〔式中、Rは1～14個の炭素原子を含む脂肪族若しくは芳香族炭化水素基を表すか、又はCOR'〔ここで、R'は1～14個の炭素原子を含む脂肪族若しくは芳香族炭化水素基を表す〕を表し、xは、0～3の範囲の整数を表す〕の塩化チタン化合物から選択される。

【0033】マグネシウム化合物は一般に、式 $Mg(OR)_nCl_{2-n}$ 〔式中、R'は、水素又は線状若しくは環状炭化水素基を表し、nは0～2の範囲の整数を表す〕の化合物から選択される。

【0034】チーグラ—ナッタタイプの化合物中に存在する塩素は、ハロゲン化チタン及び／又はハロゲン化マグネシウムから直接誘導することができる。塩素は、塩酸のような独立した塩素化合物又は塩化ブチルのような有機ハロゲン化合物から誘導することもできる。

【0035】遷移金属誘導体は、式 $ML_x$ 〔式中、Mは遷移金属を表し、Lは遷移金属に配位したリガンドを表し、xは遷移金属の原子価に等しい〕の化合物から選択し得る。遷移金属Mは、その原子価と同じ数の同一でも異なつていてもよいリガンドLを有している。少なくとも1個のリガンドLは、シクロアルカジエニルタイプの構造を有する基、即ち、シクロアルカジエニル基そのものか、又は例えば炭化水素基で置換されたシクロアルカジエニル基である。式 $ML_x$ の化合物が、シクロアルカジエニルタイプ構造を有する少なくとも2個の基を含む場合、これらの基の中の少なくとも2個は二価の基を介して結合され得る。

【0036】少なくとも1個のリガンドLは、式 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 又は $-PR^2-$ 〔式中、自由原子価の中の1つは、遷移金属原子Mに結合し、他の自由原子価は、シクロアルカジエニル構造を有するリガンドLに結合している二価の基に結合しており、R'は、水素、又はシリル、アルキル若しくはアリール基から選択された基を表し、該アルキル基及びアリール基は任意にハロゲン化される〕の基から選択し得る。

【0037】少なくとも1個のリガンドLは、式 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-NR^1$ 又は $-PR^1$ 〔式中、自由原子価は、シクロアルカジエニル構造を有するリガンドLに結合している二価の基に結合しており、R'は、水素、又はシリル、アルキル若しくはアリール基から選択された基を表し、該アルキル基及びアリール基は任意にハロゲ

ン化される〕の基から選択し得る。

【0038】二価の基はそれぞれ、メチレン基 $(-CH_2-)$ 、エチレン基 $(-CH_2CH_2-)$ 又はトリメチレン基 $(-CH_2CH_2CH_2-)$ のようなアルキレン基であつてよく、該アルキレン基は、例えば、イソプロピレン基のような少なくとも1個の炭化水素基で置換することもできる。この二価の基は、ジメチルシリレン又はジフェニルシリレン基の場合のように、例えば少なくとも1個の炭化水素基で任意に置換されたシリレン $(-SiH_2-)$ 基であつてもよい。

【0039】シクロアルカジエニル構造を有するリガンドLは、シクロペンタジエニル構造を有する、即ち、シクロペンタジエニル基であるか、又は例えばフルオレニル基若しくはインデニル基のような置換シクロペンタジエニル基であるのが好ましい。

【0040】上記に挙げたもの以外のリガンドLは、1～12個の炭素原子を含む炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン化物又は水素であつてよい。炭化水素基としては、アルキル、シクロアルキル、アリール及びアラルキル基が挙げられ、該基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、トリル及びベンジル基が含まれる。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、ブトキシ及びフェノキシ基が挙げられる。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。

【0041】遷移金属誘導体は、例えば以下の化合物から選択し得る：ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル、フルオレニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリル(3-*t*-ブチル-シクロペンタジエニル、フルオレニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル、フルオレニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリル(3-*t*-ブチル-シクロペンタジエニル、フルオレニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル、*t*-ブチルアミノ)ジクロロジルコニウム

〔該化合物は、式 $(CH_3)_2Si((CH_3)_2C_5H_4, (CH_3)_2CN)ZrCl_2$ を有する〕、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル、*t*-ブチルアミノ)ジメチルチタン〔該化合物は、式 $(CH_3)_2Si((CH_3)_2C_5H_4, (CH_3)_2CN)Ti(CH_3)_2$ を有する〕、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタ

10

20

30

40

50

ン、エチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）ジクロロチタン、エチレンビス（インデニル）ジクロロチタン、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル、フルオレニル）ジクロロチタン、ジメチルシリル（３－ｔ－ブチルシクロペンタジエニル、フルオレニル）ジクロロチタン、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタン、エチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）ジメチルチタン、エチレンビス（インデニル）ジメチルチタン、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル、フルオレニル）ジメチルチタン、ジメチルシリル（３－ｔ－ブチルシクロペンタジエニル、フルオレニル）ジメチルチタン、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル、ｔ－ブチルアミノ）ジクロロチタン〔該化合物は、式（ $\text{CH}_3$ ）<sub>2</sub>Si（（ $\text{CH}_3$ ）<sub>2</sub>C<sub>5</sub>，（ $\text{CH}_3$ ）<sub>2</sub>CN）TiCl<sub>2</sub>を有する〕。

【００４２】段階（ｂ）は一般に、遷移金属に対する、段階（ａ）に由来するアルミニウムのモル比が１０～２×１０<sup>6</sup>の範囲になるように行われる。

【００４３】段階（ｂ）でポリマー又はコポリマーが得られる。本明細書においては、簡潔にするために、ポリマーという用語はコポリマー及びプレポリマーをも包含するものとし、さらに、重合という用語は、重合及び共重合をも包含するものとする。段階（ｂ）は、懸濁、溶液、気相又は塊状で実施し得る。段階（ｂ）は、４ＭＰａ以下の圧力、例えば、３ＭＰａ以下、さらには１ＭＰａ以下の圧力下でも実施し得る。

【００４４】塊状重合は、液体又は超臨界状態に保たれた重合すべき少なくとも１種のオレフィン中で重合を実施することからなる。

【００４５】溶液又は懸濁重合は、不活性媒質及び特に脂肪族炭化水素の溶液又は懸濁液中で重合を実施することからなる。

【００４６】溶液重合の場合、例えば、６～１２個の炭素原子を含む炭化水素又はこれらの炭化水素の混合物を用い得る。懸濁重合の場合には、例えば、ｎ－ヘプタン、ｎ－ヘキサン、イソヘキサン、イソペンタン又はイソブタンを用い得る。

【００４７】塊状、溶液、懸濁又は気相でのこれらの重合法の操作条件は、通常、担持又は担持されていない、チーグラ－ナッタタイプの慣用触媒系に依存する類似の重合において提案されている条件である。

【００４８】例えば、懸濁又は溶液重合法の場合、最大２５０℃までの温度で周囲圧力～２５０バールの範囲の圧力下に操作し得る。液体プロピレン媒質中での重合法の場合、温度は最大で臨界温度まで、圧力は周囲圧力～臨界圧力の範囲であってよい。ポリエチレン又はエチレンを主成分とするコポリマーを製造する塊状重合法の場合には、１３０～３５０℃の範囲の温度、２００～３、５００バールの範囲の圧力で操作し得る。

【００４９】気相重合法は、気相重合を可能にする反応器、特に攪拌床及び／又は流動床を含む反応器を用いて実施し得る。

【００５０】気相重合の実施条件、特に、温度、圧力、攪拌床及び／又は流動床反応器へのオレフィン類の注入並びに重合の温度及び圧力の調節は、オレフィン気相重合に対して従来技術で提案されたものと同様である。操作は一般に、合成されるポリマー又はプレポリマーの融点 $T_m$ 以下の温度、特に、＋２０～（ $T_m - 5$ ）℃の範囲の温度、及びオレフィン類が実質的に気相となるような圧力下を実施する。

【００５１】溶液、懸濁、塊状又は気相での重合法は、製造すべきポリマーのメルトインデックスを調節するように連鎖移動剤が含まれる。用いられる連鎖移動剤は、水素であってよく、水素は、反応器に装入されるオレフィンと水素とを合わせたものの最大９０モル％までの量、好ましくは０．０１～６０モル％の量で導入される。

【００５２】外部電子供与体は、特に少なくとも３個の炭素原子を含むオレフィンを重合又は共重合する場合には重合混合物中に存在し得る。この外部電子供与体は、式 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 〔式中、ケイ素に結合した基の少なくとも１個が式（－ $\text{OR}^5$ ）（ここで、 $\text{R}^5$ は１～４個、好ましくは１又は２個の炭素原子を含む線状飽和炭化水素基を表す）のアルコキシ基であり、シリコンに結合している他の基は好ましくは１～８個の炭素原子を含む炭化水素基であってよい〕のシランであってよい。この外部電子供与体は、ＥＰ０３６１４９３号に記載のジエーテルであってよい。

【００５３】重合に用い得るオレフィンは、例えば、２～２０個の炭素原子を含むオレフィン、特に、この群のα－オレフィンであってよい。オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－デセン、１－テトラデセン又はそれらの混合物が挙げられる。

【００５４】

【実施例】

実施例１

（ａ）有機アルミニウム誘導体の合成

アルゴン雰囲気下、シュレンク管に、無水トルエン１００ｍｌ、次いで、トリフェニルメタノール３．４×１０<sup>-3</sup>モル（０．８９２ｇ）、さらにトルエン中１モル／リットルのトリメチルアルミニウム（ＴＭＡ）を含む溶液形態のＴＭＡ４．１×１０<sup>-3</sup>モルを導入する。気体の放出が終わるまで溶液を攪拌し、次いで、シュレンク管を連続的に攪拌しながら１６時間９０℃に加熱し、最後にシュレンク管を周囲温度に戻す。

【００５５】（ｂ）溶液重合

攪拌装置及び温度調節装置を取り付けたガラス反応器中

で、アルゴン雰囲気下に、以下の物質を攪拌しながらアルゴンをパージした反応器に導入する：

- ー 段階（a）で調製した溶液、
- ー 以下のように調製した溶液：52.1 mg のビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム（ $Cp_2ZrCl_2$ ）を100 ml の無水トルエンに溶解して第1溶液を形成する。次いで、この第1溶液16.8  $\mu$ l を0.4  $\times 10^{-3}$ モルのTMAを含むトルエン200  $cm^3$ に溶解して第2溶液を形成し、溶液全部を反応器に注入する。

【0056】反応器を50℃に加熱し、次いで、3バールの分圧でエチレンを注入し、該エチレン圧を1時間半維持し、次いで、反応器から圧力を解放して冷却し、10 ml のエタノールを注入する。ポリマーを濾過し、エタノールで洗浄、次いで、0.6 ミリバールの残留圧力下に周囲温度で20時間乾燥する。計量により、ポリエチレンの生産効率が、1バール1時間当たりジルコニウム1モル当たり1.7  $\times 10^7$  gであったことがわかる。

#### 【0057】実施例2

##### （a）有機アルミニウム誘導体の合成

##### （i）アルミニウムアルコラートの調製

20 ml のジエチルエーテル中0.038モルのトリフェニルメタノール溶液に、0.057モルのトリメチルアルミニウムをアルゴン下に周囲温度でゆっくり加える。気体の放出が終わった後、混合物を周囲温度で1時間半攪拌する。真空下に周囲温度で攪拌しながら溶媒を除去して白色固体を回収し、これを0.6 ミリバールの残留圧力下に周囲温度で20時間乾燥する。固体を120 ml のトルエンと60 ml のヘプタンとの混合物から70℃で再結晶して結晶を得、これを白色固体と同一条\*

\* 件下に乾燥する。このようにして、ジメチルトリフェニルメトキシアルミニウム（ $Ph_2COAl(CH_3)_2$ ）を得た。

【0058】（i i）アルミニウムアルコラートの分解  
シュレンク管中アルゴン下に、100  $cm^3$ の無水メシチレンと2.5  $\times 10^{-3}$ モル（0.8154 g）のジメチルトリフェニルメトキシアルミニウムとを混合する。次いで、トルエン中1モル/リットルのTMAを含む溶液形態のトリメチルアルミニウム（TMA）6  $\times 10^{-4}$ モルを加え、混合物を攪拌しながら18時間140℃に加熱し、次いで、周囲温度に戻す。

##### 【0059】（b）溶液重合

攪拌装置及び温度調節装置を取り付けたガラス反応器に、アルゴン雰囲気下に攪拌しながら以下の物質をアルゴンをパージした反応器に導入する：

- ー 段階（a）で調製した溶液、
- ー 以下のように調製した溶液：25.6 mg のビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム（ $Cp_2ZrCl_2$ ）を100 ml の無水トルエンに溶解して第1溶液を形成する。次いで、この第1溶液342  $\mu$ l を、1.1  $\times 10^{-3}$ モルのTMAを含むトルエン200  $cm^3$ に溶解して第2溶液を形成し、溶液全部を反応器に注入する。

【0060】反応器を50℃に加熱し、次いで、3バールの分圧でエチレンを注入し、このエチレン圧を1時間半維持し、次いで、反応器から圧力を解放して冷却し、20 ml のエタノールを注入する。ポリマーを濾過し、エタノールで洗浄、次いで、0.6 ミリバールの残留圧力下に周囲温度で20時間乾燥する。計量により、ポリエチレンの生産効率が、1バール1時間当たりジルコニウム1モル当たり1  $\times 10^7$  gであったことがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 ダニエル・バリベートカシヤンコ  
フランス国、69300・カリユイール、リ  
ユ・ラサーニユ、25・デー

※ (72)発明者 ジヤン・マランジュ  
フランス国、64300・ルピアン、メゾン・  
ラセール（番地なし）

※